

フェナイドアニオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

著者	中田 和秀, 藤尾 瑞枝, 都野 雄甫
出版者	法政大学情報メディア教育研究センター
雑誌名	法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
巻	29
ページ	5-11
発行年	2015-04-01
URL	http://hdl.handle.net/10114/11379

フェナイドアニオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

Substituent Effects on Gas-Phase Stabilities of Phenide Anions

中田 和秀¹⁾ 藤尾 瑞枝²⁾ 都野 雄甫²⁾

Kazuhide Nakata, Mizue Fujio, (the late) Yuho Tsuno

¹⁾ 法政大学 自然科学センター／経営学部

²⁾ 九州大学 先端物質化学研究所

Relative gas-phase stabilities of ring-substituted phenide anions were theoretically determined utilizing proton transfer equilibria. The energies of respective species involved in the equilibria were calculated by DFT method. Obtained substituent effects were accurately analyzed by an extended Yukawa-Tsuno equation: $-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S)$, which includes three terms of electronic effects. The r^- value of 0.0 and the s value of 1.1 were obtained, showing the absence of the through-resonance and the significance of the saturation effect, respectively. This can be interpreted by the structure of phenide anion in which the anionic p-orbital is attached directly to the *ipso* position of the benzene ring but is orthogonal to the benzene π -electron system. The independent relation between the r^- and s values in carbanionic systems revealed that two kinds of electronic effects quantified by the r^- and s values are independent with each other showing adequacy of the extended Yukawa-Tsuno Eq..

Keywords: Substituent Effect, Phenide Anion, Extended Yukawa-Tsuno Equation, DFT Calculation

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則 (LFER: Linear Free Energy Relationship) ^[1]は芳香族有機イオンの安定性および構造の予測に有用な手法である。我々は、近年、アニオンの気相安定性に及ぼす置換基効果を解析する目的で三変数からなる拡張湯川-都野式を提案した^[2-3]。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S) \quad (1)$$

σ^0 は基準置換基定数であり、ベンゾエートアニオン(1)の気相安定性から決定されている^[4-5]。共鳴置換基定数 ($\Delta\bar{\sigma}_R$) およびサチュレーション置換基定数 ($\Delta\bar{\sigma}_S$) は、それぞれ、直接共鳴およびサチュレー

ション効果の能力を表す置換基定数であり、 σ^- から σ^0 を減じることによって定義されている。 σ^- はフェノキシドアニオン(2)の気相安定性から決定されている^[6-7]。これまで種々のアニオン系 (ベンジル位アニオン系^[2-3], フェニルアミドアニオン系^[8-9], フェノキシドアニオン^[6-7], ベンゾエートアニオン^[4-5], フェニルアセテートアニオン^[5,10], および、マイゼンハイマー錯体^[11]) に式(1)を適用し、全ての場合で高精度の直線相関が成立することが確認された。

カルボアニオンである、ベンジル位アニオン系およびマイゼンハイマー錯体に関して、得られた反応定数 (r^- 値および s 値) を比較すると Fig. 1 のプロットが得られる。それぞれのアニオン系で、傾き slope = 0.65, 相関係数 R = 0.810, および、傾き slope = 0.628, 相関係数 R = 0.860 の直線相関を示しており、

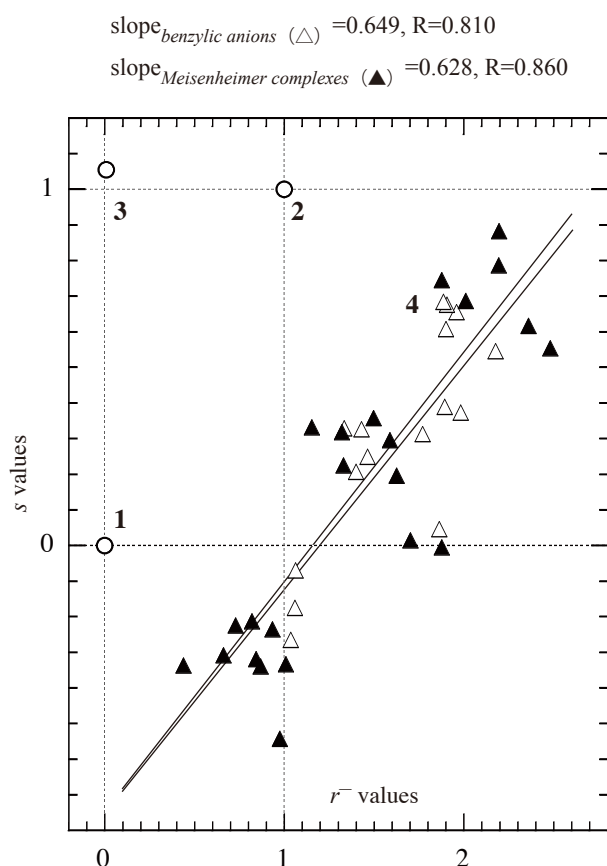


図 1. r^- 値と s 値の比較.

Fig. 1. Comparison of the r^- and s values.

両相関線は同等のものと考えられる。この事実、これまで置換基効果を検討したカルボアニオン系において、 r^- 値によって定量化される直接共鳴の度合いと s 値によって定量化されるサチュレーション効果の度合いは互いに関連しており、直接共鳴の度合いが大きいほどサチュレーション効果の度合いも大きくなる傾向があることを示している。

三変数からなる式(1)の妥当性を示すためには、 r^- 値および s 値が、互いに独立な電子効果であることを示す必要がある。この事は、 r^- 値および s 値の物理的意味を明らかにする糸口になると考えられる。

この観点から、本研究では Fig. 2 に示したフェナイドアニオン (3) を取り上げ、気相安定性に及ぼす置換基効果を検討した。本アニオンでは、アニオン

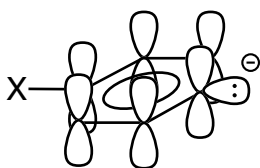


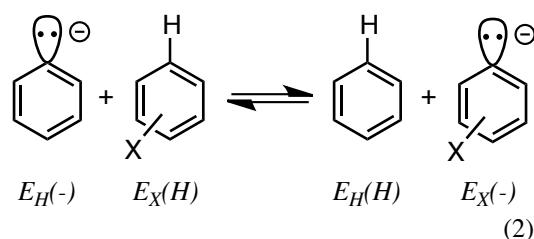
図 2. 環置換(X-) フェナイドアニオン (3(X)).

Fig. 2. Ring-substituted (X-) phenide anions (3(X)).

性 p 軌道がベンゼン π 電子系に直交しており直接共鳴の度合いは極めて小さいと考えられる一方で、アニオン中心がベンゼン環に位置しているためサチュレーションの度合いは大きいと期待される。

2. 方法

環置換フェナイドアニオン (3(X)) の対応する無置換アニオン (3(H)) に対する相対気相安定性は、式(2)で表されるプロトン移動平衡のエネルギー差 (ΔE_X) として決定した。



X は環置換基を表し、E は各化学種のエネルギーを表す。本系のエネルギー差 (ΔE_X) は式(3)で与えられる。

$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(-) - E_H(-) - E_X(H) \quad (3)$$

各化学種の構造最適化計算は、すべて Gaussian09^[12] プログラムを用いて行われた。計算レベルは、種々のアニオンについてデータが利用可能であるとともに実験値を精度良く再現する B3LYP/6-311+G(2d,p)^[13] レベルの密度汎関数法^[14] を採用した。最適化計算の後、同レベルの振動計算を行って安定構造であることを確認した。ある化学種について複数のコンホメーションが存在する場合には、すべてのコンホメーションについて構造を最適化し、最も安定なコンホメーションのエネルギー(E)を式(3)の計算に使用した。これらの計算は、法政大学情報メディア教育研究センターのラボラトリに設置されたアプリケーションサーバ上で実行された。

環置換基(X)として電子求引性の $p\text{-NO}_2$ 基から電子供与性の $p\text{-Me}_2\text{N}$ 基まで電子的に多様な 25 種の環置換基を導入し、各置換体に関して相対気相安定性を算出することにより、置換基効果を決定した。得られた置換基効果は、ベンゾエートアニオン (1) やフェノキシドアニオン (2) など他のアニオンの置換基効果と比較すると共に、拡張湯川-都野式 (1) によって解析した。

3. 結果および考察

得られた環置換フェナイドアニオン (**3(X)**) の相対気相安定性を **1(X)** および **2(X)** の相対気相安定性ととも Table 1 にまとめた。アニオン **3** については環置換基の導入により, *p*-NO₂ 体から *p*-NMe₂ 体まで約 22 kcal mol⁻¹ にわたって安定性が変化した。

表 1. 相対気相安定性 ($-\Delta E_X$).^a
Table 1. Relative gas-phase stabilities ($-\Delta E_X$).^a

Substituents ^b	1 ^c	2 ^d	3 ^e
<i>p</i> -Me ₂ N	-5.30	-1.24	-2.43
<i>p</i> -NH ₂	-4.38	-3.88	-2.96
<i>m</i> -Me ₂ N	-2.49	-2.03	-1.59
<i>p</i> -MeO	-2.16	-1.24	-0.87
<i>p,m</i> -Me ₂	-2.02	-1.90	-1.23
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	2.36	6.46	8.27
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	-0.96	-0.06	0.28
<i>p</i> -Me	-1.30	-1.29	-0.65
<i>m</i> -MeO	0.39	0.79	1.25
<i>m</i> -Me	-0.78	-0.58	-0.52
H	0.00	0.00	0.00
<i>p</i> -Cl	4.74	7.02	7.97
<i>m</i> -F	4.21	6.11	6.93
<i>m</i> -Cl	5.42	8.36	10.43
<i>m</i> -CF ₃	7.53	10.57	11.78
<i>m</i> -CHO	8.15	9.94	12.28
<i>m</i> -COMe	6.63	7.46	9.76
<i>m</i> -CN	10.47	14.37	16.36
<i>m</i> -NO ₂	11.20	15.37	18.16
<i>p</i> -CF ₃	8.26	13.66	12.30
<i>p</i> -CHO	8.67	18.27	13.82
<i>p</i> -COMe	6.54	15.23	11.06
<i>p</i> -CN	11.28	19.00	16.83
<i>p</i> -NO	11.67	25.30	18.41
<i>p</i> -NO ₂	12.92	25.05	19.71

a) Determined at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level in unit of kcal mol⁻¹.

b) Ring substituents (X).

c) Benzoate anions. Data taken from Ref. 4 and Ref 5.

d) Phenoxide anions. Data taken from Ref. 6 and Ref 7.

e) Phenide anions.

3.1 環無置換体の相対気相安定性

Fig. 3 に環無置換のベンゾエートアニオン (**1(H)**), フェノキシドアニオン (**2(H)**), フェナイドアニオン (**3(H)**), およびベンジルアニオン (**4(H)**) の相対気相安定性をまとめた。また, **1(H)**, **2(H)**, および **4(H)** のベンゼン環をそれぞれメチル基に置き換えた, アセテートアニオン (**5**), メトキシドアニオン (**6**), およびエチルアニオン (**7**) の安定性も Fig. 3 に加えた。これらはプロトン移動平衡を利用して B3LYP/6-311+G(2d,p) レベルで計算した値である。**5** は **6** よりも 35.2 kcal mol⁻¹ 安定である。これは **5** の負

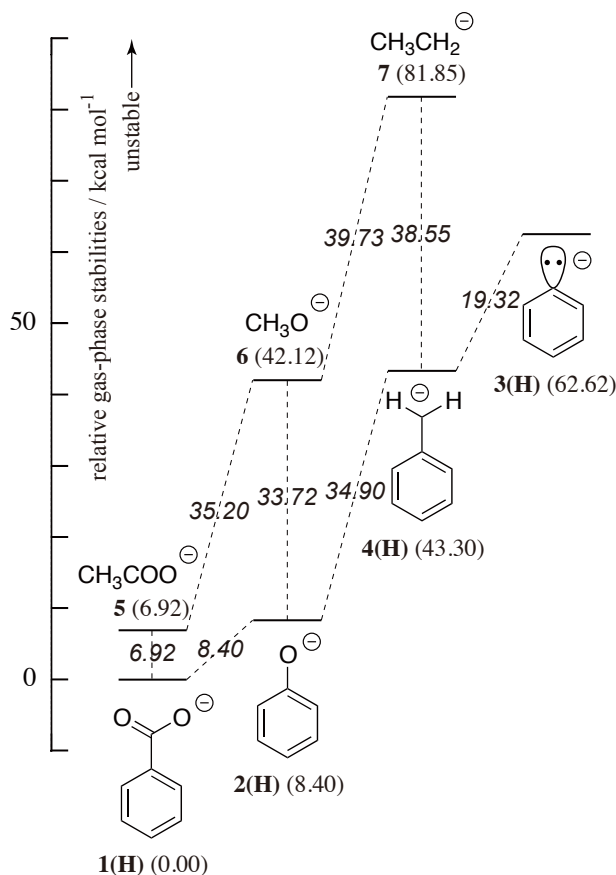


図 3. B3LYP/6-311+G(2d,p) レベルで決定した, 各種環無置換アニオンのベンゾエートアニオン (**1(H)**) に対する相対気相安定性.

Fig. 3. Gas-phase stabilities of ring-unsubstituted anions relative to benzoate anion (**1(H)**) estimated at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory.

電荷が共役によって 2 個の酸素原子上に非局在化しているからと考えられる。**5** のメチル基をフェニル基に置き換えた **1(H)** はやや安定化 (6.9 kcal mol⁻¹) する。**1(H)** の負電荷は共役によってベンゼン環に非局在化できないため, この安定化は主に誘起効果によるものと考えられる。**6** のメチル基をフェニル基に置き換えた **2(H)** は大きく安定化 (33.7 kcal mol⁻¹) する。共役により酸素原子上の負電荷がベンゼン環に非局在化したためと考えられる。共役による同程度の安定化 (38.6 kcal mol⁻¹) は **4(H)** でも観測される。カルボアニオンである **4(H)** は **2(H)** と比較して大きく不安定化 (34.9 kcal mol⁻¹) しているが, これは陰イオン中心の電気陰性度の違いに由来すると考えられる。**3(H)** は **4(H)** と比較してさらに 19.3 kcal mol⁻¹ 不安定であることが明らかになった。**3(H)** は, **4(H)** よりも陰イオン中心がベンゼン環に近く, 誘起効果

による安定化がより大きいと期待される。それにもかかわらず大きく不安定化する事実は、**3(H)**の共役による陰電荷の非局在化が極めて小さいことを示唆している。

3.2 置換基効果の比較

得られた**3**の相対気相安定性に及ぼす置換基効果を**1**と比較した。プロットをFig. 4に示す。全てのプロットに単回帰分析を適用すると、傾き $\text{slope} = 1.52$, 相関係数 $R = 0.982$, 標準偏差 $SD = 2.01$ の相関線を与え、全体では良い直線相関は示さない。しかし、黒丸 (●) で示したメタ電子求引性置換体のプロットは、 $\text{slope} = 1.589$, $R = 0.998$, $SD = 0.82$ の優れた直線相関を与える。さらに、白い四角 (□) で示したパラ+R 置換体のプロットもこの相関線上に位置している。この事は、フェナイドアニオン (**3**) と σ^0 基準系であるベンゾエートアニオン (**1**) の直接共鳴の度合いが同等であることを示す。一方、白丸 (○) で示した電子供与性置換体のプロットは、メタおよびパラ置換体共に、相関線から大きく上方に片寄りを示している。この事は、**3** のサチュレーション

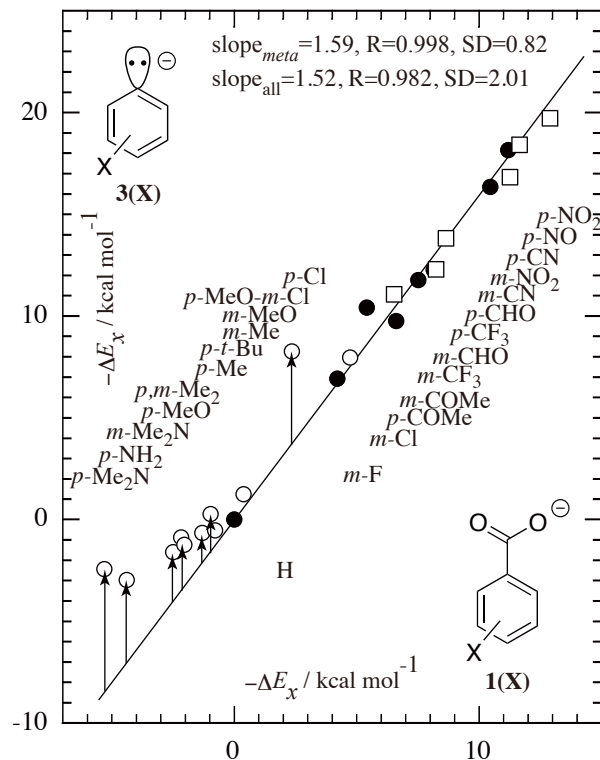


図4. フェナイドアニオンの $-\Delta E_x$ のベンゾエートアニオンの $-\Delta E_x$ に対するプロット。

Fig. 4. Plots of $-\Delta E_x$ of phenide anions against those of benzoate anions.

ション効果が**1**よりも顕著に大きいことを示している。

次に、**3**と**2**の置換基効果を比較した。プロットをFig. 5に示す。全てのプロットに単回帰分析を適用すると、 $\text{slope} = 0.89$, $R = 0.978$, $SD = 2.23$ の相関線を与え、全体では良い直線相関は示さない。しかし、メタ電子求引性置換体のプロットは、 $\text{slope} = 1.180$, $R = 0.999$, $SD = 0.59$ の優れた直線相関を与えた。さらに、電子供与性置換体のプロットもこの相関線上に位置している。この事は、フェナイドアニオン (**3**) と σ^- 基準系であるフェノキシドアニオン (**2**) のサチュレーションの度合いが同等であることを示す。一方、パラ+R 置換体のプロットは、相関線から大きく下方に片寄りを示している。この事は、**3** の直接共鳴効果が**2**よりも顕著に小さいことを示している。

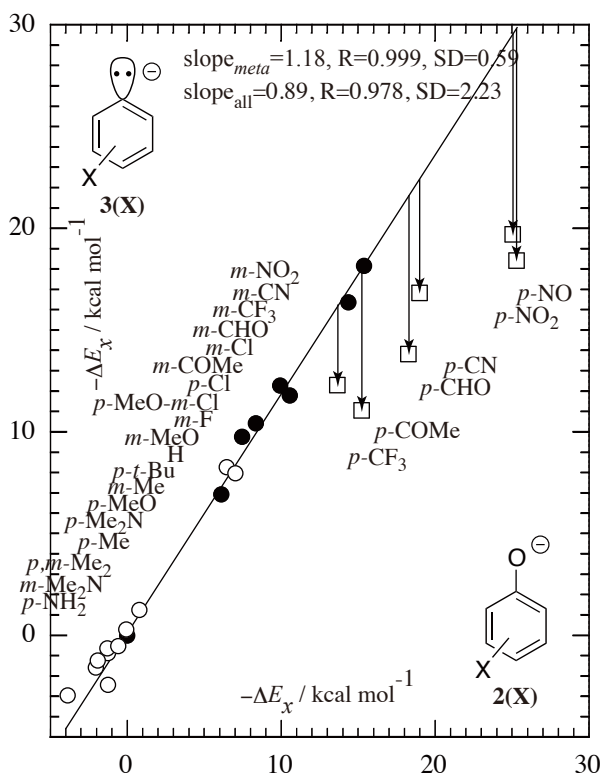


図5. フェナイドアニオンの $-\Delta E_x$ のフェノキシドアニオンの $-\Delta E_x$ に対するプロット。

Fig. 5. Plots of $-\Delta E_x$ of phenide anions against those of phenoxide anions.

Fig. 4 および Fig. 5 のプロットから、**3** の直接共鳴の度合いは**1**と同等であり、サチュレーションの度合いは**2**と同等であることが示唆された。

3.3 拡張湯川-都野式による解析

フェナイドアニオン(3)の共鳴効果およびサチュレーション効果の度合いを定量的に見積るため、得られた相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) に対して、拡張湯川—都野式(1)を適用し、置換基効果解析をおこなった。重回帰分析の結果、式(4)が得られた。また、対応する拡張湯川—都野プロットを Fig. 6 に示した。

$$-\Delta E_X = 24.96(\sigma^0 + 0.01\Delta\sigma_R + 1.06\Delta\sigma_S) \quad (4)$$

Fig. 6 において、パラ+R 置換基 ($p\text{-NO}$, $p\text{-NO}_2$, $p\text{-CN}$, $p\text{-CHO}$, $p\text{-COMe}$, および $p\text{-CF}_3$) の σ^- プロットは、

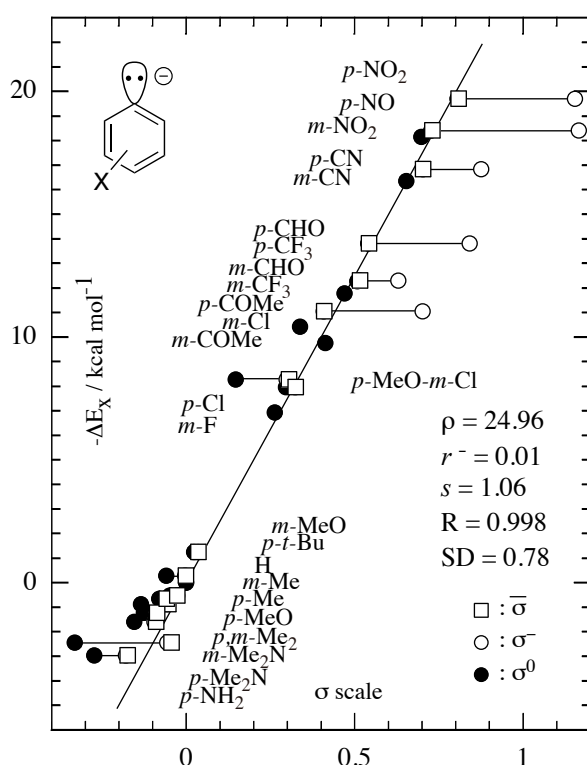


図 6. フェナイドアニオンの $-\Delta E_X$ に関する湯川—都野 (Y-T) プロット。

Fig. 6. Extended (Y-T) plots of $-\Delta E_X$ of phenide anions.

○で表されており、重回帰によって得られた相関線から大きく右に片寄っている。対応する σ^0 プロットは、●で表されており、(□に重なっているため見えにくい) ほぼ相関線上に位置している。□で表されたみかけの σ プロットは、●の σ^0 と○の σ^- を 0.01 : 0.99 に内分した点であり、このとき最も良い相関線を与えている。また、電子供与性置換基 ($p\text{-Me}_2\text{N}$, $p\text{-NH}_2$, $m\text{-Me}_2\text{N}$, $p\text{-MeO}$, $p\text{-MeO-m-Cl}$, $p\text{-t-Bu}$, $p\text{-Me}$, $m\text{-MeO}$ および $m\text{-Me}$) については、□

で表されたみかけの σ プロットは、●の σ^0 と (□に重なっているため見えにくい) ○の σ^- を 1.06 : 0.06 に外分した点であり、このとき最も良い相関線を与えている。解析の結果、式(4)に示したとおり、 $\rho = 24.96$, $r^2 = 0.01$, $s = 1.06$, $R = 0.998$, $SD = 0.78$ のすぐれた直線相関が得られた。

Fig. 1 にアニオン 1~3 のプロットを○で示した。3 の r^- 値は 0.01 であり、 σ^0 基準系の 1 ($r^- = 0$) と一致した。3 において、アニオン性の p 軌道はベンゼン π 電子系に直交しており、直接共鳴はできない。そのため $r^- = 0.01$ を与えたと考えられる。同時に、この事実は 1 の σ^0 基準系としての妥当性を支持している。一方、3 の s 値は 1.06 であり、 σ^- 基準系の 2 ($s = 1$) と一致した。3 において、アニオン性の p 軌道はベンゼン環に直結しており、アニオン中心と環置換基との電子反発は極めて大きいと考えられる。そのため $s = 1.06$ を与えたと考えられる。この事実は 2 の σ^- 基準系としての妥当性を支持している。

これまで見てきたように、アニオン 3 はこれまで検討した全てのアニオン系の中で最も小さな r^- 値を与えるとともに最も大きな s 値を与えた。Fig. 1 における 3 のプロットは、三角 (▲および△) で示したカルボアニオン系のプロットから明確に分離している。この事実は、 r^- 値によって定量化される直接共鳴効果と s 値によって定量化されるサチュレーション効果が互いに独立な電子効果であることを明らかにすると共に、三変数からなる式(1)の妥当性を支持している。

3.4 環置換基のコンホメーション

Table 2 にアニオン 1~3 の環置換基のコンホメーションについてまとめた。数値は、環置換基のベンゼン環に対するねじれ角であり、環置換基とベンゼン π 電子系との共役の度合いを示している。数値が小さいほど共役の度合いは大きい。 $t\text{-Bu}$ 基, Me 基, および CF_3 基に規則的な変化は観測されず、超共役による付加的な効果に及ぼす置換基の角度の効果は小さいと考えられる。これは、超共役に関与できる 3 個の結合 (C-C, C-H, および C-F 結合) が 120° の間隔で位置しているためである。他のパラ+R 基 ($p\text{-NO}$, $p\text{-NO}_2$, $p\text{-CN}$, $p\text{-CHO}$, および $p\text{-COMe}$) は、ベンゼン π 電子系と完全に共役できるコンホメーションを取っている。 σ^0 基準系のアニオン 1 においてもパラ+R 基の π 電子系とベンゼン π 電子系は平行に位置しており、環置換基のコンホメーションは、環置換基と

表 2. B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルで決定した、環置換基と芳香環の完全共役からの逸脱角度.^a

Table 2. Angles of divergence from full conjugation between ring substituents and aromatic rings estimated at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory.^a

Substituents ^b	1 ^c	2 ^d	3 ^e
<i>p</i> -Me ₂ N	32.1	90.0	46.0
<i>p</i> -NH ₂	1.5	90.0	1.4
<i>m</i> -Me ₂ N	24.2	36.3	36.5
<i>p</i> -MeO	0.0	90.0	0.0
<i>p,m</i> -Me ₂	NA	NA	NA
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	0.0	88.7	86.3
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	90.0	0.0	0.0
<i>p</i> -Me	0.7	87.9	88.4
<i>m</i> -MeO	0.0	0.3	0.0
<i>m</i> -Me	90.0	79.4	74.7
H	NA	NA	NA
<i>p</i> -Cl	NA	NA	NA
<i>m</i> -F	NA	NA	NA
<i>m</i> -Cl	NA	NA	NA
<i>m</i> -CF ₃	90.0	85.5	74.0
<i>m</i> -CHO	0.0	0.0	0.0
<i>m</i> -COMe	0.0	0.0	0.0
<i>m</i> -CN	NA	NA	NA
<i>m</i> -NO ₂	0.0	0.0	16.5
<i>p</i> -CF ₃	0.4	87.7	88.4
<i>p</i> -CHO	0.0	0.0	0.0
<i>p</i> -COMe	0.0	0.0	0.0
<i>p</i> -CN	NA	NA	NA
<i>p</i> -NO	0.0	0.0	0.0
<i>p</i> -NO ₂	0.0	0.0	0.0

a) In unit of degree (°); 0°: full conjugation, 90°: no conjugation.

b) Ring substituents (X).

c) Benzoate anions. Data taken from Ref. 4 and Ref 5.

d) Phenoxide anions. Data taken from Ref. 6 and Ref 7.

e) Phenide anions.

ベンゼン環との共鳴効果にも支配されていることを示している。電子供与性置換基 (*p*-Me₂N, *p*-NH₂, *m*-Me₂N, *p*-MeO, *p*-MeO-*m*-Cl, および *m*-MeO) については、サチュレーション効果に由来するねじれが観測される。環置換基のねじれはほぼ **1 < 3 < 2** の順に大きくなっており、例えば *p*-Me₂N 基のねじれ角は、Fig. 7 に示したように、それぞれ 32.1°, 46.0°, および 90.0°を示す。この事実は、*s* 値がサチュレーション効果を表す反応定数であることを支持している。また、ねじれ角と *s* 値が完全な比例関係にないことは、サチュレーション効果が共鳴阻害以外の作用機構も有していることを示している。

4. まとめ

環置換フェナイドアニオンの相対気相安定性を対応する無置換体とのプロトン移動平衡のエネルギー

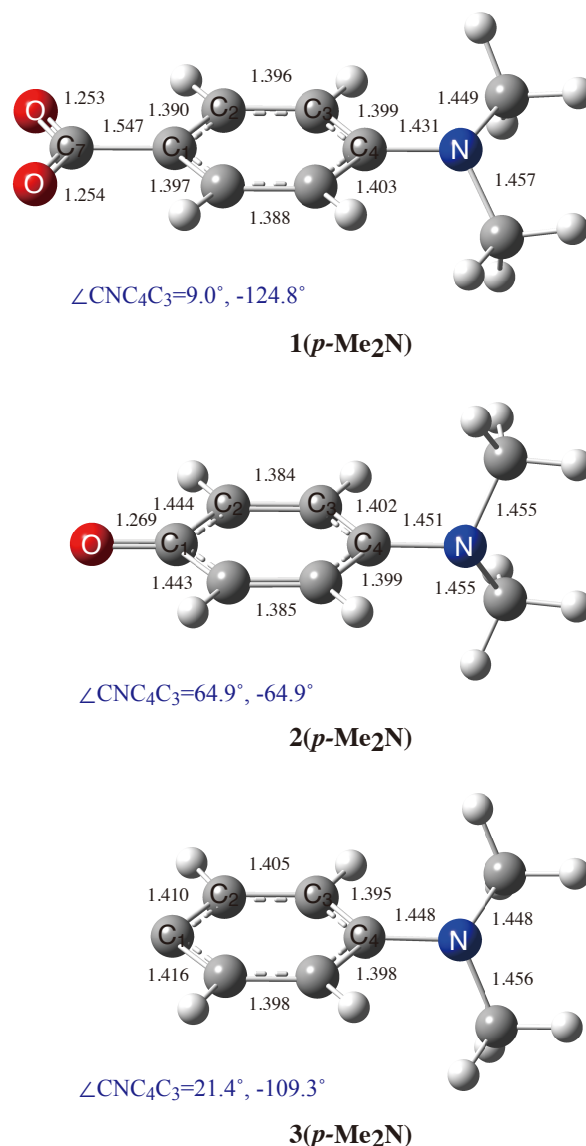


図 7. パラジメチルアミノ (*p*-Me₂N) 置換アニオンの構造.

Fig. 7. Structures of *p*-Me₂N-substituted anions.

差として理論的に決定した。各化学種のエネルギーは DFT 計算によって求めた。得られた置換基効果は、誘起効果、共鳴効果、およびサチュレーション効果の三変数からなる拡張湯川-都野式によって精度良く相関され、*r* 値 = 0 および *s* 値 = 1.1 を与えた。フェナイドアニオンでは、イプソ位のアニオン性 p 軌道がベンゼン π 電子系と直交しているため、直接共鳴相互作用を示さないと同時に大きなサチュレーション効果を発現したと考えられる。この結果は、

他のカルボアニオン系（ベンジル位アニオン系，マイゼンハイマー錯体等）とは異なった傾向を示しており， r^- 値によって定量化される直接共鳴効果と s 値によって定量化されるサチュレーション効果が互いに独立な電子効果であることが明らかになった。また，三変数からなる拡張湯川-都野式(1)が論理的に妥当であることが明確になった。

謝辞

計算機およびソフトウェアの使用に関して，多くのサポートをしていただきました法政大学情報メディア教育研究センターの常盤祐司先生，藤井聡一郎先生に感謝申し上げます。

置換基効果解析に関して，多くの助言をいただきました九州大学先導物質化学研究所の三島正章先生に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Shorter, In *Correlation Analysis in Chemistry*, Chapman NB, Shorter J (eds), Plenum Press: New York, 119 (1978).
- [2] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **22**, 77-89 (2009) .
- [3] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 1057-1065 (2010).
- [4] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **26**, 105-112 (2012) .
- [5] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *ChemPlusChem* **78**, 1099-1108 (2013).
- [6] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **24**, 101-109 (2011) .
- [7] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **26**, 115-123 (2013).
- [8] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **23**, 147-156 (2010) .
- [9] K. Nakata, M. Fujio, Y. Tsuno, to be published.
- [10] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **27**, 78-87 (2013) .
- [11] K. Nakata, M. Fujio, H.-U. Siehl, Y. Tsuno, *Can. J. Chem.* submitted.
- [12] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- [14] (a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964). (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).